



12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

②① Anmelde­nummer: 78100044.3

Int. Cl.²: A 01 N 9/22, C 07 D 249/08

② Anmeldetag: 01.06.78

③ Priorität: 01.06.77 DE 2724684

④3 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
20.12.78 Patentblatt 78/1

Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB LU NL SE

71 Anmelder: BASF Aktiengesellschaft,
Carl-Bosch-Strasse 38,
D-6700 Ludwigshafen (DE)

⑦2 Erfinder: Pommer, Ernst-Heinrich, Dr.,
Berliner Platz 7,
D-6703 Limburgerhof (DE)

(72) Erfinder: Linhart, Friedrich, Dr.,
Leisberg 61,
D-6900 Heidelberg (DE)

⑦2 Erfinder: Zeeh, Bernd, Dr.,
Thorwaldsenstrasse 5,
D-6700 Ludwigshafen (DE)

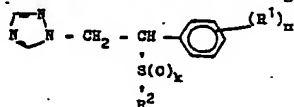
⑦2 Erfinder: Hartleben, York, Dr.,
Kleiner Ring 7,
D-2081 Heist (DE)

**(72) Erfinder: Gutsche, Klaus, Dr.,
Ehmschenkamp 5,
D-2084 Reilingen (DE)**

**(72) Erfinder: Buschmann, Ernst, Dr.,
In der Froschlache 7,
D-6700 Ludwigshafen (DE)**

(54) Triazolsubstituierte Schwefelverbindungen, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung als Fungizide.

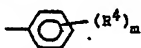
57) Triazolsubstituierte Schwefelverbindungen der Formel:



· in welcher

R¹, R⁴ und R⁵: gleich oder verschieden Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, einen gegebenenfalls substituierten Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, eine Trifluormethyl-, Phenyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen bedeuten.

R² einen geradkettigen oder verzweigten Alkyl-, Alkenyl- oder Alkinylrest mit 1 bis 14 Kohlenstoffatomen, einen Phenylrest der Formel



oder einen Benzylrest der Formel



bedeutet,

 n, m, l, k

die Zahlen 1 bis 3 bedeuten,
die Zahlen 0,1 oder 2 bedeutet und ihre Salze
und Metallkomplexsalze.

mit fungizider Wirkung sowie Fungizide, die diese Verbindungen als Wirkstoffe enthalten und Verfahren zur Bekämpfung von Pilzen mit diesen Wirkstoffen sowie Verfahren zu ihrer Herstellung.

BASF Aktiengesellschaft

Q. Z. 0050/032620

BEZEICHNUNG GEÄNDERT

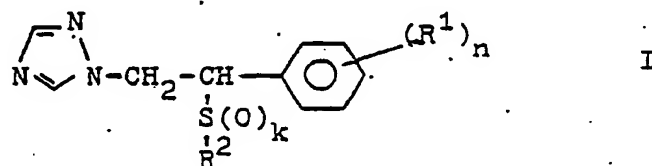
siehe Titelseite

Triazolsubstituierte Schwefelverbindungen

Die vorliegende Erfindung betrifft neue wertvolle triazol-
substituierte Schwefelverbindungen und ihre Salze und
5 Metallkomplexsalze mit guter fungizider Wirkung sowie Ver-
fahren zu ihrer Herstellung und Fungizide, die diese Ver-
bindungen als Wirkstoffe enthalten.

Es ist bekannt, imidazolsubstituierte Schwefelverbindungen
10 als Fungizide zur Bekämpfung pflanzenpathogener Pilze zu
verwenden (DE-OS 25 41 833). Sie wirken jedoch häufig nur
gegen einen bestimmten Pilz oder nur gegen eine bestimmte
Pilzklasse, oder verursachen Schäden an den Kulturpflanzen
oder bewirken bei der Verwendung als Beizmittel Keimverzö-
15 gerungen und Auflaufschäden, so daß ihrer allgemeinen und
breiten Anwendung enge Grenzen gesetzt sind.

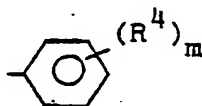
Es wurde gefunden, daß triazolsubstituierte Schwefelverbin-
dungen der allgemeinen Formel I



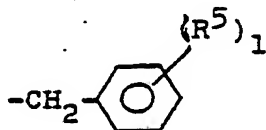
Sws/K1

in welcher

- R^1 Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, einen gegebenenfalls substituierten Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, eine Trifluormethyl-, Phenyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen,
- n die Zahlen 1 bis 3 bedeutet, wobei für n gleich 2 oder 3 die Reste R^1 gleich oder verschieden sein können,
- R^2 einen geradkettigen oder verzweigten Alkyl-, Alkenyl- oder Alkynylrest mit 1 bis 14 Kohlenstoffatomen, einen Phenylrest der Formel



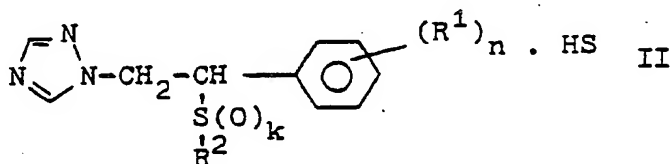
- oder einen Benzylrest der Formel



- bedeutet,
- R^4 Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, einen gegebenenfalls substituierten Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, eine Trifluormethyl-, Phenyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen,
- R^5 Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, einen gegebenenfalls substituierten Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, eine Trifluormethyl-, Phenyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen,
- m die Zahlen 1 bis 3 bedeutet, wobei für n gleich 2 oder 3 die Reste R^4 gleich oder verschieden sein können,
- l die Zahlen 1 bis 3 bedeutet, wobei für n gleich 2 oder 3 die Reste R^5 gleich oder verschieden sein können und
- k die Zahlen 0, 1 oder 2 bedeutet,
- und ihre Salze und Metallkomplexsalze eine sehr gute fungizide Wirkung besitzen,

keine mit den bekannten Wirkstoffen vergleichbaren Schädigungen an Kulturpflanzen hervorrufen und in ihrer ausgezeichneten Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum von Pilzen den bekannten Wirkstoffen überlegen sind, wobei ihre gleichzeitige Wirksamkeit sowohl gegen Pilze aus der Klasse der Ascomyceten als auch gegen solche aus der Klasse der Basidiomyceten hervorzuheben ist.

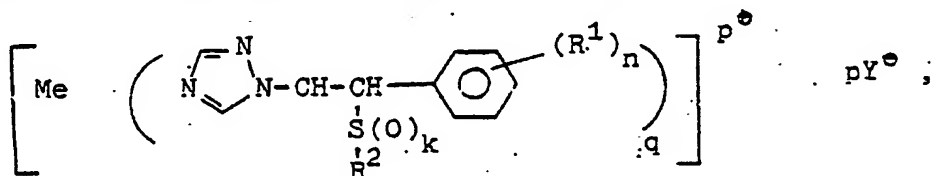
Die Salze haben die allgemeine Formel II



in der R^1 , R^2 , n und k die oben angegebenen Bedeutungen haben und HS eine beliebige organische oder anorganische Säure bedeutet, die jedoch bei den verwendeten Aufwandmengen nicht phytotoxisch sein darf und in der Lage sein muß, mit den Verbindungen der Formel I Salze zu bilden. Als Säuren eignen sich besonders Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure, Phosphorsäure, Trichloressigsäure, Dichlorpropionsäure, Oxalsäure, Toluolsulfonsäure, Dodecylbenzolsulfonsäure.

Die Verbindungen der Formel II können durch einfache Addition der Säuren HS an die Verbindungen der Formel I, gegebenenfalls in einem Lösungsmittel, hergestellt werden.

Die Metallkomplexsalze haben die allgemeine Formel



in der R^1 , R^2 , n und k die oben angegebenen Bedeutungen haben, p und q die Zahlen 1 bis 4 bedeuten, Y^\ominus ein Äquivalent eines Anions einer anorganischen oder organischen Säure bedeutet und Me ein Metall aus der I., II. und IV. bis
5 VIII. Nebengruppe und aus der II. und IV. Hauptgruppe des periodischen Systems darstellen kann.

Solche Metalle sind beispielsweise: Kupfer, Eisen, Zink,
Zinn.

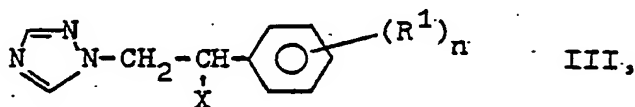
10

Die Metallkomplexsalze können durch Umsetzung eines Metallsalzes mit einer Verbindung der Formel I in einem Lösungsmittel hergestellt werden.

15

Die Verbindungen der Formel I lassen sich für den Fall $k = 0$ durch Umsetzung von 2-Halogenäthyl-1,2,4-triazolen der Formel III

20



in welcher R^1 und n die oben angegebene Bedeutung besitzen und X Chlor, Brom oder Jod bedeutet,
25 mit einem Mercaptid der allgemeinen Formel IV



IV,

30

in welcher R^2 die oben angegebene Bedeutung besitzt, in einem Lösungsmittel herstellen. Das Mercaptid wird vor oder während der Umsetzung aus dem zugehörigen Mercaptan durch Reaktion mit einer Base hergestellt.

35

Die Verbindungen der Formel III sind bekannt aus der DE-OS 25 47 954.

Die Verbindungen der Formel I, in denen k die Zahlen 1 oder 2 darstellt, werden aus Verbindungen der Formel I, in denen k die Zahl 0 bedeutet, durch Oxidation mit einem sauerstoffabgebenden Reagens nach den üblichen allgemein bekannten Verfahren der Oxidation von Sulfiden zu Sulfoxiden und Sulfonen hergestellt. Die Verbindungen der Formel I, bei denen k = 2 bedeutet, lassen sich auch durch Oxidation der Verbindungen der Formel I, bei denen k = 1 bedeutet, nach den üblichen Methoden herstellen.

In Abhängigkeit von den Bedingungen, unter denen die Reaktionen durchgeführt werden, fallen die neuen fungiziden Verbindungen entweder in Form der freien Basen oder ihrer Salze an. Die Salze können in der üblichen Weise in die freien Basen umgewandelt werden, z.B. durch Umsetzung mit Alkali wie Natrium- oder Kaliumhydroxid, Natrium- oder Kaliumcarbonat, Ammoniak oder ähnlichen Alkalien. Die Verbindungen in Basenform können durch Umsetzung mit geeigneten Säuren, z.B. anorganischen Säuren, wie Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, organischen Säuren, wie Trichloressigsäure, Dichlorpropionsäure, Oxalsäure, Toluolsulfonsäure oder höhere Alkylbenzolsulfonsäuren wie Dodecylbenzolsulfonsäure in die anwendungstechnisch wertvollen Salze umgewandelt werden.

Einige charakteristische Beispiele sollen das Herstellungsverfahren erläutern.

Im folgenden verstehen sich alle Teile als Gewichtsteile und alle Prozente als Gewichtsprozente.

Beispiel 1

21 Teile 4-Chlorthiophenol, 400 Teile Aceton, 20,2 Teile
1-[2-(3-Bromphenyl)-2-chloräthyl-(1)]-1,2,4-triazol und
5 22 Teile Kaliumcarbonat werden unter gutem Rühren 8 Stunden
zum Sieden erhitzt. Man engt ein und verrührt den
Rückstand mit 200 Teilen Wasser, extrahiert 2 mal mit
150 Teilen Methylenchlorid, wäscht den Extrakt 2 mal mit
50 Teilen Wasser, trocknet mit Magnesiumsulfat, filtriert
10 und dampft ein. Das zurückbleibende Öl wird in Äthylacetat
gelöst und in die Lösung Chlorwasserstoff bis zur Sätti-
gung eingeleitet. Beim Absaugen erhält man 30 Teile
1-[2-(3-Bromphenyl)-2-(4-chlorphenylmercapto)-äthyl-(1)]-
1,2,4-triazolhydrochlorid, das nach dem Umkristallisieren
15 aus Isopropanol bei 172 bis 173°C schmilzt.

Beispiel 2

Eine Mischung von 24 Teilen 4-Chlorthiophenol, 22 Teilen
20 1-[2-Chlor-2-(2,4-dichlorphenyl)-äthyl-(1)]-1,2,4-triazol,
25 Teilen Kaliumcarbonat und 400 Teilen Aceton wird
12 Stunden unter Luftausschluß zum Sieden erhitzt. An-
schließend wird filtriert und das Filtrat eingengt. Nach
dem Umkristallisieren aus Cyclohexan verbleiben 22 Teile
25 1-[2-(4-Chlorphenylmercapto)-2-(2,4-dichlorphenyl)-äthyl-
(1)]-1,2,4-triazol vom Schmelzpunkt 72°C.

Beispiel 3

30 Zu einer gut gerührten Suspension von 3,33 Teilen Natrium-
hydrid in 150 Teilen Tetrahydrofuran gibt man 22,4 Teile
4-Chlorbenzylmercaptan und rührt 1/2 Stunde. Anschließend
tropft man 27,5 Teile 1-[2-Chlor-2-(2,4-dichlorphenyl)-
äthyl-(1)]-1,2,4-triazol, gelöst in 40 Teilen Tetrahydro-
35 furan, zu und läßt 2 Tage rühren. Danach werden 10 Teile

Wasser zugetropft und die Reaktionsmischung wird eingedampft. Man verrührt den Rückstand mit 200 Teilen Wasser und ebensoviel Essigester, trennt den letzteren ab, wäscht ihn mit Wasser, trocknet mit Natriumsulfat, filtriert und leitet Chlorwasserstoff bis zur Sättigung ein. Es fallen 30,6 Teile 1-[2-(4-Chlorbenzylmercapto)-2-(2,4-dichlorphenyl)-äthyl-(1)]-1,2,4-triazolhydrochlorid aus, die nach dem Umkristallisieren bei 178°C schmelzen.

10 Beispiel 4

3,33 Teile Natriumhydrid werden in 150 Teilen Tetrahydrofuran suspendiert und mit 12,6 Teilen Butylmercaptan zur Reaktion gebracht. Dann gibt man bei Raumtemperatur 27,5 Teile 1-[2-Chlor-2-(2,4-dichlorphenyl)-äthyl-(1)]-1,2,4-triazol, die man zuvor in 50 Teilen Tetrahydrofuran gelöst hat, zu und läßt 3 Tage rühren. Anschließend tropft man 10 Teile Wasser zu, dampft ein, schlämmt mit Wasser auf und extrahiert mit Äthylacetat. In den Extrakt gibt man Chlorwasserstoff ein, wobei 25,9 Teile 1-[2-Butylmercapto-2-(2,4-dichlorphenyl)-äthyl-(1)]-1,2,4-triazolhydrochlorid ausfallen, die nach dem Umkristallisieren aus Äthylacetat bei 143°C schmelzen.

25 Beispiel 5

10 Teile 1-[2-(4-Chlorphenylmercapto)-2-(2,4-dichlorphenyl)-äthyl-(1)]-1,2,4-triazol werden in 100 Teilen Diäthyläther gelöst und mit einer gesättigten Lösung von Oxalsäure in Diäthyläther versetzt. Es fallen 9,5 Teile 1-[2-(4-Chlorphenylmercapto)-2-(2,4-dichlorphenyl)-äthyl-(1)]-1,2,4-triazoloxalat mit dem Schmelzpunkt 155°C aus.

Beispiel 6

10 Teile 1-[2-(4-Chlorphenylmercapto)-2-(2,4-dichlorphenyl)-
äthyl-(1)]-1,2,4,-triazol werden in 50 Teilen Eisessig ge-
5 löst und bei 10°C mit 2,95 Teilen 30 prozentigem Wasser-
stoffperoxid versetzt. Nach mehrtägigem Stehen bei Raum-
temperatur gießt man auf 500 Teile Wasser, extrahiert die
Mischung mit Methylenchlorid, wäscht letzteres mit Wasser,
trocknet es mit Magnesiumsulfat und dampft ein. Man er-
10 hält 8 Teile 1-[2-(2-Chlorphenylmercapto)-2-(2,4-dichlor-
phenyl)-äthyl-(1)]-1,2,4-triazoloxid, die nach dem Um-
kristallisieren aus Tetrachlormethan bei 127°C schmelzen.

Beispiel 7

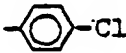
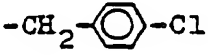
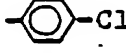
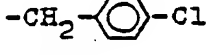
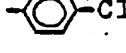
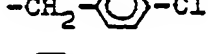




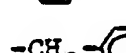
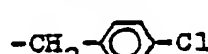
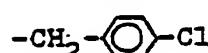
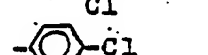
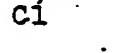

15 10 Teile 1-[2-(4-Chlorphenylmercapto)-2-(2,4-dichlorphenyl)-
äthyl-(1)]-1,2,4-triazol werden in einer Mischung aus
50 Teilen Eisessig und 50 Teilen Acetanhydrid gelöst und
mit 9 Teilen 30 %igem Wasserstoffperoxid versetzt. Man
20 erwärmt 1 Tag auf 80°C, gießt dann auf 300 Teile Wasser
und saugt die ausfallenden Kristalle ab. Man erhält 8,4 Teil-
le 1-[2-(4-Chlorphenylmercapto)-2-(2,4-dichlorphenyl)-
äthyl-(1)]-1,2,4-triazoldioxid, die nach dem Reinigen bei
145°C schmelzen.

25 Die folgende Tabelle zeigt eine Auswahl der neuen biolo-
gisch aktiven Schwefelverbindungen der allgemeinen Formel
I bzw. II, welche auf die in den Beispielen angegebene
Art hergestellt wurden:

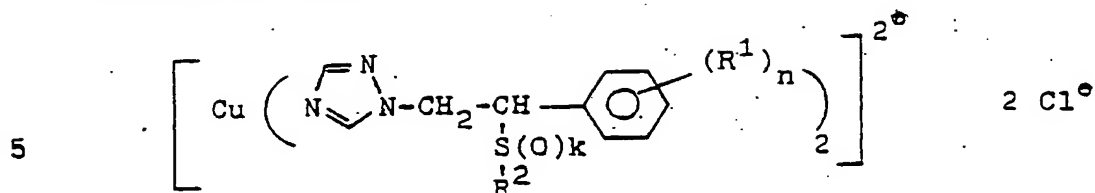
30

35

Tabelle 1

	Nr.	(R ¹) _n	R ²	k	HS	Fp. (°C)
5	1	3-Br		0	HCl	173
	2	3-Br		0	1/2H ₂ C ₂ O ₄	161
	3	4-Cl		0	-	94-95
10	4	4-Cl		0	HNO ₃	109-110
	5	4-Br		0	-	120-121
	6	4-Br		0	HNO ₃	119
15	7	2,4-Cl ₂		0	-	72
	8	2,4-Cl ₂		0	HNO ₃	160-161
	9	2,4-Cl ₂		0	1/2H ₂ C ₂ O ₄	155
20	10	2,4-Cl ₂		1	-	127
	11	2,4-Cl ₂		2	-	145
	12	2,4-Cl ₂		0	-	148-149
25	13	2,4-Cl ₂		0	HCl	178
	14	2,4-Cl ₂		0	HCl	215
	15	4-C(CH ₃) ₃		0	1/2H ₂ C ₂ O ₄	128-130
30	16	2,4-Cl ₂	-(CH ₂) ₃ -CH ₃	0	HCl	143
	17	2,4-Cl ₂	-(CH ₂) ₁₁ -CH ₃	0	HCl	79
	18	2,4-Cl ₂		0	1/2H ₂ C ₂ O ₄	139
35	19	2,4-Cl ₂	-(CH ₂) ₃ -CH ₃	0	-	- (81)

Allgemeine Formel.



	$(\text{R}^1)_n$	R^2	k	Fp. (°C)
10	2,4-Cl ₂		0	196
	2,4-Cl ₂		1	- (Zers.)
	2,4-Cl ₂		2	- (Zers.)
15	2,4-Cl ₂		0	138-140 (Zers.)
	2,4-Cl ₂		0	180
20	2,4-Cl ₂	-(CH ₂) ₃ -CH ₃	0	133
	3-Br		0	166

25 Die erfindungsgemäßen triazolsubstituierten Schwefelverbindungen und ihre Salze und Metallkomplexsalze zeichnen sich durch eine hervorragende Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum von pflanzenpathogenen Pilzen aus. Sie sind zum Teil systemisch wirksam und können als Blatt- und Bodenfungizide, aber auch als Beizmittel sowie als technische Fungizide eingesetzt werden.

30
35 Besonders interessant sind die fungiziden Verbindungen für die Bekämpfung einer Vielzahl von Pilzen an verschiedenen Kulturpflanzen. Unter Kulturpflanzen verstehen wir in

diesem Zusammenhang insbesondere Weizen, Roggen, Gerste, Hafer, Reis, Mais, Baumwolle, Soja, Kaffee, Zuckerrohr, Obst und Zierpflanzen im Gartenbau, sowie Gemüse wie Gurken, Bohnen und Kürbisgewächse.

5

Die neuen Verbindungen sind insbesondere geeignet zur Bekämpfung folgender Pflanzenkrankheiten:

- 10 Erysiphe graminis (echter Mehltau) in Getreide,
- Erysiphe cichoriacearum (echter Mehltau) an Kürbisgewächsen,
- Podospheera leucotricha an Äpfeln,
- Uncinula necator an Reben,
- Erysiphe polygoni an Bohnen,
- Sphaerotheca pannosa an Rosen,
- 15 Puccinia-Arten an Getreide,
- Uromyces-Arten an Bohnen.

- Die erfindungsgemäßen Substanzen können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, 20 Suspensionen, Stäube, Pulver, Pasten und Granulate. Die Anwendungsformen richten sich ganz nach den Verwendungszwecken; sie sollen in jedem Fall eine feine und gleichmäßige Verteilung der wirksamen Substanz gewährleisten. Die Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. 25 durch Verstrecken des Wirkstoffs mit Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von Emulgiermitteln und Dispergiermitteln, wobei im Falle der Benutzung von Wasser als Verdünnungsmittel auch andere organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden können. Als Hilfsstoffe kommen dafür im wesentlichen 30 in Frage:

- Lösungsmittel wie Aromaten (z.B. Xylol, Benzol), chlorierte Aromaten (z.B. Chlorbenzole), Paraffine (z.B. Erdölfraktionen), Alkohole (z.B. Methanol, Butanol), Amine (z.B. 35

Äthanolamin, Dimethylformamid) und Wasser; Trägerstoffe wie natürliche Gesteinsmehle (z.B. Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide) und synthetische Gesteinsmehle (z.B. hochdisperse Kieselsäure, Silikate); Emulgiermittel wie nicht-
5 ionogene und anionische Emulgatoren (z.B. Polyoxyäthylen - Fettalkohol - Äther, Alkylsulfonate und Arylsulfonate) und Dispergiermittel, wie Lignin, Sulfitablaugen und Methylcellulose.

10 Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gew.% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Die Formulierungen, bzw. die daraus hergestellten gebrauchsfertigen Zubereitungen, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Stäube, Beizen, Pasten oder Granulate werden in bekannter Weise angewendet.
15

Die Aufwandmengen liegen nach Art des gewünschten Effektes zwischen 0,01 und 3, vorzugsweise jedoch zwischen 0,01 und 1 kg Wirkstoff pro Hektar.
20

Die erfindungsgemäßen Mittel können in diesen Anwendungsformen auch zusammen mit anderen Wirkstoffen vorliegen, wie z.B. Herbiziden, Insektiziden, Wachstumsregulatoren und Fungiziden oder auch mit Düngemitteln vermischt und ausgebracht werden. Beim Vermischen mit Fungiziden erhält man dabei in vielen Fällen eine Vergrößerung des fungiziden Wirkungsspektrums; bei einer Anzahl dieser Fungizidmischungen treten auch synergistische Effekte auf, d.h. die fungizide Wirksamkeit des Kombinationsproduktes ist größer als die der addierten Wirksamkeiten der Einzelkomponenten.
25
30

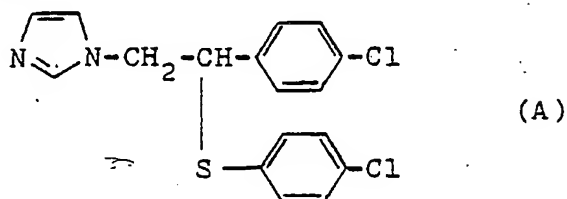
Die folgende Liste von Fungiziden, mit denen die erfindungsgemäßen Verbindungen kombiniert werden können, soll die Kombinationsmöglichkeiten erläutern, nicht aber einschränken
35

Fungizide, die mit den erfindungsgemäßen Verbindungen kombinieren können, sind beispielsweise:

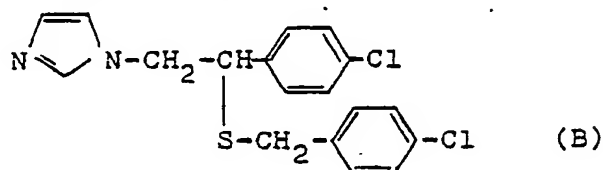
- Dithiocarbamate und deren Derivate, wie
- 5 Ferridimethyldithiocarbamat,
Zinkdimethyldithiocarbamat,
Manganäthylenbisdithiocarbamat,
Mangan-Zink-äthylendiamin-bis-dithiocarbamat,
Zinkäthylenbisdithiocarbamat,
- 10 Tetramethylthiuramdisulfide,
Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N-äthylen-bis-dithiocarbamat)
und N,N'-Polyäthylen-bis-(thiocarbamoyl)-disulfid,
Zink-(N,N'-propylen-bis-dithiocarbamat),
Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N'-propylen-bis-dithiocarbamat)
- 15 und N,N'-Polypropylen-bis-(thiocarbamoyl)-disulfid
- Nitroderivate, wie
- Dinitro-(1-methylheptyl)-phenylcrotonat,
2-sec-Butyl-4,6-dinitrophenyl-3,3-dimethylacrylat,
- 20 2-sec-Butyl-4,6-dinitrophenyl-isopropylcarbonat;
- heterocyclische Strukturen, wie
- N-Trichlormethylthio-tetrahydrophthalimid,
N-Trichlormethylthio-phthalimid,
- 25 2-Heptadecyl-2-imidazolin-acetat,
2,4-Dichlor-6-(o-chloranilino)-s-triazin,
O,O-Diäthyl-phthalimidophosphonothioat,
5-Amino-1-(bis-(dimethylamino)-phosphinyl)-3-phenyl-1,2,4-
triazol,
- 30 5-Äthoxy-3-trichlormethyl-1,2,4-thiadiazol,
2,3-Dicyano-1,4-dithiaanthrachinon,
2-Thio-1,3-dithio-(4,5-b)-chinoxilin,
1-(Butylcarbamoyl)-2-benzimidazol-carbaminsäuremethylester,
2-Methoxycarbonylamino-benzimidazol,
- 35 2-Rhodanmethylthio-benzthiazol,

- 4-(2-Chlorphenylhydrazono)-3-methyl-5-isoxazolone,
Pyridin-2-thio-1-oxid,
8-Hydroxychinolin bzw. dessen Kupfersalz,
2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin-4,4-
5 dioxid,
2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin,
2-(Furyl-(2))-benzimidazol,
5-Methyl-5-vinyl-3-(3,5-dichlorphenyl)-2,4-dioxo-1,3-
oxazolidin,
10 N-Cyclohexyl-2,5-dimethylfuran-3-hydroxamsäuremethylester,
Piperazin-1,4-diyl-bis-(1-(2,2,2-trichlor-äthyl)-formamid),
2-(Thiazolyl-(4))-benzimidazol,
5-Butyl-2-dimethylamino-4-hydroxy-6-methyl-pyrimidin,
Bis-(p-Chlorphenyl)-3-pyridinmethanol,
15 1,2-Bis-(3-äthoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol,
1,2-Bis-(3-methoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol
und verschiedene Fungizide, wie
Dodecylguanidinacetat,
3-(2-(3,5-Dimethyl-2-oxycyclohexyl)-2-hydroxyäthyl)-
20 glutarimid,
Hexachlorbenzol,
N-Dichlorfluormethylthio-N',N'-dimethyl-N-phenyl-schwefel-
säurediamid,
2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäureanilid,
25 2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäure-cyclohexylamid,
2-Methyl-benzoesäure-anilid,
2-Jod-benzoesäure-anilid,
1-(3,4-Dichloranilino)-1-formylamino-2,2,2-trichloräthan,
2,6-Dimethyl-N-tridecyl-morpholin bzw. dessen Salze,
30 2,6-Dimethyl-N-cyclododecyl-morpholin bzw. dessen Salze.

Für die folgenden Versuche wurden zu Vergleichszwecken die beiden folgenden bekannten Wirkstoffe verwendet



bekannt aus DT-OS 25 41 833



bekannt aus DT-OS 25 41 833

Beispiel 8

Wirkung gegen Gerstenmehltau

20 Blätter von in Töpfen gewachsenen Gerstenkeimlingen werden mit wässrigen Emulsionen aus 80 % (Gew.%) Wirkstoff und 20 % Emulgiermittel besprüht und nach dem Antrocknen des Spritzbelages mit Oidien (Sporen) des Gerstenmehltaus

25 (Erysiphe graminis var. hordei) bestäubt. Die Versuchspflanzen werden anschließend im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 22°C und 75 bis 80 % relativer Luftfeuchtigkeit aufgestellt. Nach 10 Tagen wird das Ausmaß der Mehltaupilzentwicklung ermittelt.

Wirkstoff Nr.		Befall der Blätter nach Spritzung mit 0,05 %iger Wirkstoffbrühe
5	7	0
	9	0
	13	0
	8	1
	10	0
10	11	0
	4	0
	3	2
	6	0
	5	2
15	2	0
	1	0
	B (bekannt)	3
	unbehandelt (Kontrolle)	5
	20	0 kein Befall, abgestuft bis 5 Totalbefall

Beispiel 9

25 Wirkung gegen Weizenmehltau

Blätter von in Töpfen gewachsenen Weizenkeimlingen der Sorte "Jubilar" werden mit wäßrigen Emulsionen aus 80 % (Gewichtsprozent) Wirkstoff und 20 % Emulgiermittel besprüht und nach dem Antrocknen des Spritzbelages mit Oidien (Sporen) des Weizenmehltaus (*Erysiphe graminis* var. *tritici*) bestäubt. Die Versuchspflanzen werden anschließend im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 22°C und 75 bis 80 % relativer Luftfeuchtigkeit aufgestellt. Nach 10 Tagen wird das Ausmaß der Mehltauentwicklung ermittelt.

Wirkstoff Nr.	Befall der Blätter nach Spritzung mit ... %iger Wirkstoffbrühe		
	0,05	0,025	0,012
7	0	2	4
9	0	3	3-4
3	0	2-3	3
B	3	4	5
(bekannt)			
unbehandelt	5		
(Kontrolle)			

10

0 kein Befall, abgestuft bis 5 Totalbefall.

Beispiel 10

15 Wirkung gegen Weizenbraunrost

Blätter von in Töpfen gewachsenen Weizensämlingen der Sorte "Caribo" werden mit Sporen des Braunrostes (*Puccinia recondita*) bestäubt. Danach werden die Töpfe für 20 24 Stunden bei 20 bis 22°C in eine Kammer mit hoher Luftfeuchtigkeit (90 bis 95 %) gestellt. Während dieser Zeit keimen die Sporen aus und die Keimschläuche dringen in das Blattgewebe ein. Die infizierten Pflanzen werden anschließend mit 0,05 %, 0,025 und 0,012 %igen (Gew.%) wäßrigen 25 Spritzbrühen, die 80 % Wirkstoff und 20 % Ligninsulfonat in der Trockensubstanz enthalten, tropfnass gespritzt. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages werden die Versuchspflanzen im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 22°C und 65 bis 70 % relativer Luftfeuchte aufgestellt. 30 Nach 8 Tagen wird das Ausmaß der Rostpilzentwicklung auf den Blättern ermittelt.

Wirkstoff Nr.	Befall der Blätter nach Spritzung mit ... %iger Wirkstoffbrühe		
	0,05	0,025	0,012
7	0	0	2
9	0	2	2
3	0	0	0
A	0	2	3
(bekannt)			
B	2	3	5
(bekannt)			
10 unbehandelt (Kontrolle)	5		

0 kein Befall, abgestuft bis 5 Totalbefall

15 Beispiel 11

Wirkung gegen Haferkronenrost

20 In gleicher Weise wie in Beispiel 10 angeführt, werden
Blätter von in Töpfen gewachsenen Hafersämlingen der Sorte
"Flämings Krone" mit Sporen des Haferkronenrostes (*Puccinia
coronata*) bestäubt und in eine Kammer mit hoher Luftfeuch-
tigkeit gestellt. Die infizierten Pflanzen werden anschlies-
send mit 0,05 %igen (Gew.%) wässrigen Spritzbrühen, die
25 80 % Wirkstoff und 20 % Ligninsulfonat in der Trockensub-
stanz enthalten, tropfnaß gespritzt. Nach dem Antrocknen
des Spritzbeläges werden die Versuchspflanzen im Gewächs-
haus bei Temperaturen zwischen 20 und 22°C und 65 bis 70 %
rel. Luftfeuchte aufgestellt. Nach 8 Tagen wird das Ausmaß
30 der Rostpilzentwicklung auf den Blättern ermittelt.

Wirkstoff Nr.	Befall der Blätter nach Spritzung mit 0,05 %iger Wirkstoffbrühe
7	0
9	0
8	0
5 4	0
3	0
B	3
(bekannt)	
unbehandelt	5
10 (Kontrolle)	

0 kein Befall, abgestuft bis 5 Totalbefall

Beispiel 12

15

Wirkung gegen Gerstenmehltau
Beizmittelanwendung

100 g-Proben Gerstensaatzgut der Sorte "Asse" werden in Glas-
20 flaschen etwa 5 Minuten lang mit jeweils 300 mg
(= 0,3 Gew.%) der in der Tabelle angeführten Beizmittel
sorgfältig gebeizt. Danach werden jeweils 8 Körner in
Töpfe eingelegt und mit Erde bedeckt. Zehn Tage nach dem
Auflauf des Getreides werden die Blätter mit Oidium
25 (Konidien) des Gerstenmehltaus (*Erysiphe graminis* var.
hordei) bestäubt. Die Versuchspflanzen werden anschließend
im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 22°C rel.
Luftfeuchte aufgestellt. Nach weiteren 10 Tagen wird das
Ausmaß der Mehltapilzentwicklung auf den Blättern ermit-
30 telt.

35

Wirkstoff Nr.	% Wirkstoff im Beizmittel	Ausmaß des Mehltaubefalls auf den Blättern 10 Tage nach künstlicher Infektion
3	20	0
5	20	0
A	20	5
(bekannt)		
B	20	5
(bekannt)		
unbehandelt (Kontrolle)	-	5

10

0 kein Befall, abgestuft bis 5 Totalbefall

Beispiel 13

15

Man vermischt 90 Gewichtsteile der Verbindung 1 mit 10 Gewichtsteilen N-Methyl- α -pyrrolidon und erhält eine Lösung, die zur Anwendung in Form kleinster Tropfen geeignet ist.

Beispiel 14

20

20 Gewichtsteile der Verbindung 2 werden in einer Mischung gelöst, die aus 80 Gewichtsteilen Xylol, 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 8 bis 10 Mol Äthylenoxid an 1 Mol Ölsäure-N-monoäthanolamid, 5 Gewichtsteilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure und 5 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Äthylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Ausgießen und feines Verteilen der Lösung in 100 000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion, die 0,02 Gewichtsprozent des Wirkstoffs enthält.

25

30

35

Beispiel 15

20 Gewichtsteile der Verbindung 3 werden in einer Mischung
gelöst, die aus 40 Gewichtsteilen Cyclohexanon, 30 Ge-
5 wichtsteilen Isobutanol, 20 Gewichtsteilen des Anlagerungs-
produktes von 7 Mol Äthylenoxid an 1 Mol Isooctylphenol
und 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol
Äthylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Eingießen
und feines Verteilen der Lösung in 100 000 Gewichtsteilen
10 Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion, die 0,02 Ge-
wichtsprozent des Wirkstoffs enthält.

Beispiel 16

15 20 Gewichtsteile der Verbindung 1 werden in einer Mischung
gelöst, die aus 25 Gewichtsteilen Cyclohexanol, 65 Gewichts-
teilen einer Mineralölfraction vom Siedepunkt 210 bis
280°C und 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von
40 Mol Äthylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Ein-
20 gießen und feines Verteilen der Lösung in 100 000 Gewichts-
teilen Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion, die
0,02 Gewichtsprozent des Wirkstoffs enthält.

Beispiel 17

25 20 Gewichtsteile des Wirkstoffs 2 werden mit 3 Gewichts-
teilen des Natriumsalzes der Diisobutyl-naphthalin- α -sul-
fonsäure, 17 Gewichtsteilen des Natriumsalzes einer Lignin-
sulfonsäure aus einer Sulfit-Ablauge und 60 Gewichtsteilen
30 pulverförmigem Kieselsäuregel gut vermischt und in einer
Hammermühle vermahlen. Durch feines Verteilen der Mischung
in 20 000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine Spritz-
brühe, die 0,1 Gewichtsprozent des Wirkstoffs enthält.

Beispiel 18

3 Gewichtsteile der Verbindung 3 werden mit 97 Gewichts-
teilen feinteiligem Kaolin innig vermischt. Man erhält auf
5 diese Weise ein Stäubemittel, das 3 Gewichtsprozent des
Wirkstoffs enthält.

Beispiel 19

10 30 Gewichtsteile der Verbindung 4 werden mit einer Mischung
aus 92 Gewichtsteilen pulverförmigem Kieselsäuregel und
8 Gewichtsteilen Paraffinöl, das auf die Oberfläche dieses
Kieselsäuregels gesprüht wurde, innig vermischt. Man erhält
15 auf diese Weise eine Aufbereitung des Wirkstoffs mit guter
Haftfähigkeit.

Beispiel 20

40 Gewichtsteile des Wirkstoffs 1 werden mit 10 Teilen
20 Natriumsalz eines Phenolsulfonsäure-harnstoff-formaldehyd-
Kondensats, 2 Teilen Kieselgel und 48 Teilen Wasser innig
vermischt. Man erhält eine stabile wäßrige Dispersion. Durch
Verdünnen mit 100 000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine
wäßrige Dispersion, die 0,04 Gewichtsprozent Wirkstoff ent-
25 hält.

Beispiel 21

20 Teile des Wirkstoffs 2 werden mit 2 Teilen Calciumsalz
30 der Dodecylbenzolsulfonsäure, 8 Teilen Fettalkohol-poly-
glykoläther, 2 Teilen Natriumsalz eines Phenolsulfonsäure-
harnstoff-formaldehyd-Kondensats und 68 Teilen eines
paraffinischen Mineralöls innig vermischt. Man erhält eine
35 stabile ölige Dispersion.

Beispiel 22

9,58 Teile 1-[2-(4-Chlorphenylmercapto)-2-(2,4-dichlor-
phenyl)-äthyl-(1)]-1,2,4-triazol werden in 300 Teilen
5 Äthanol gelöst und tropfenweise mit einer Lösung von
2,2 Teilen hydratwasserhaltigem Kupfer-(II)-chlorid in
3 Teilen Wasser versetzt. Nach 20-minütigem Rühren wird
abgesaugt. Man erhält 10 Teile Bis-[1-(2-(4-chlorphenyl-
mercapto)-2-(2,4-dichlorphenyl)-äthyl-(1))-1,2,4-triazol]-
10 Kupfer-(II)-chlorid vom Schmelzpunkt 196°C.

15

20

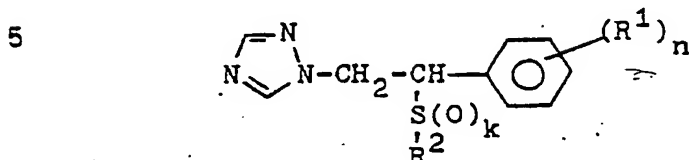
25

30

35

Patentansprüche

1. Triazolsubstituierte Schwefelverbindungen der Formel

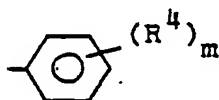


10 in welcher

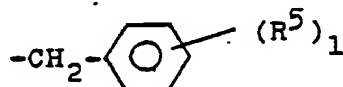
R^1 Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, einen gegebenenfalls substituierten Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, eine Trifluormethyl-, Phenyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen,

15 n die Zahlen 1 bis 3 bedeutet, wobei für n gleich 2 oder 3 die Reste R^1 gleich oder verschieden sein können,

R^2 einen geradkettigen oder verzweigten Alkyl-, Alkenyl- oder Alkynylrest mit 1 bis 14 Kohlenstoffatomen,
20 einen Phenylrest der Formel



25 oder einen Benzylrest der Formel

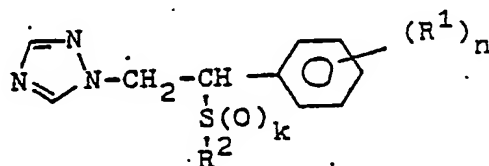


bedeutet,

30 R^4 Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, einen gegebenenfalls substituierten Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, eine Trifluormethyl-, Phenyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen,

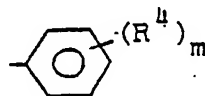
35

- 5 R^5 Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, einen gegebenenfalls substituierten Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, eine Trifluormethyl-, Phenyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen,
m die Zahlen 1 bis 3 bedeutet, wobei für n gleich 2 oder 3 die Reste R^4 gleich oder verschieden sein können,
1 die Zahlen 1 bis 3 bedeutet, wobei für n gleich 2 oder 3 die Reste R^5 gleich oder verschieden sein können und
10 k die Zahlen 0, 1 oder 2 bedeutet und ihre Salze und Metallkomplexsalze.
- 15 2. Fungizid, enthaltend eine triazolsubstituierte Schwefelverbindung der Formel



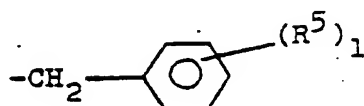
20

- in welcher
- 25 R^1 Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, einen gegebenenfalls substituierten Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, eine Trifluormethyl-, Phenyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen,
n die Zahlen 1 bis 3 bedeutet, wobei für n gleich 2 oder 3 die Reste R^1 gleich oder verschieden sein können,
30 R^2 einen geradkettigen oder verzweigten Alkyl-, Alkenyl- oder Alkynylrest mit 1 bis 14 Kohlenstoffatomen, einen Phenylrest der Formel



35

oder einen Benzylrest der Formel



bedeutet,

R^4 Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, einen gegebenenfalls substituierten Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, eine Trifluormethyl-, Phenyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen,

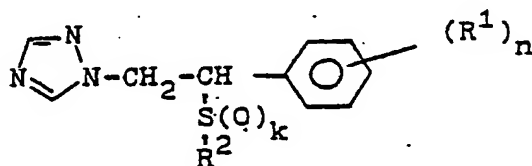
R^5 Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, einen gegebenenfalls substituierten Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, eine Trifluormethyl-, Phenyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen,

m die Zahlen 1 bis 3 bedeutet, wobei für n gleich 2 oder 3 die Reste R^4 gleich oder verschieden sein können,

l die Zahlen 1 bis 3 bedeutet, wobei für n gleich 2 oder 3 die Reste R^5 gleich oder verschieden sein können und

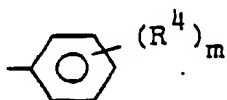
k die Zahlen 0, 1 oder 2 bedeutet und ihre Salze und Metallkomplexsalze.

3. Fungizid, enthaltend einen festen oder flüssigen Trägerstoff und eine triazolsubstituierte Schwefelverbindung der Formel

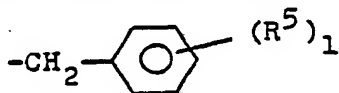


in welcher

- R¹ Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, einen gegebenenfalls substituierten Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, eine Trifluormethyl-, Phenyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen,
5 n die Zahlen 1 bis 3 bedeutet, wobei für n gleich 2 oder 3 die Reste R¹ gleich oder verschieden sein können,
R² einen geradkettigen oder verzweigten Alkyl-, Alkenyl- oder Alkynylrest mit 1 bis 14 Kohlenstoffatomen,
10 einen Phenylrest der Formel

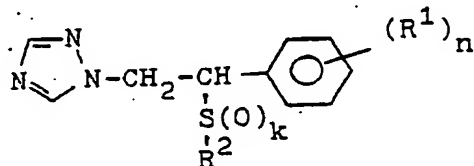


- 15 oder einen Benzylrest der Formel



- bedeutet,
20 R⁴ Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, einen gegebenenfalls substituierten Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, eine Trifluormethyl-, Phenyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen,
R⁵ Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, einen gegebenenfalls substituierten Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, eine Trifluormethyl-, Phenyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen,
25 m die Zahlen 1 bis 3 bedeutet, wobei für n gleich 2 oder 3 die Reste R⁴ gleich oder verschieden sein können,
30 1 die Zahlen 1 bis 3 bedeutet, wobei für n gleich 2 oder 3 die Reste R⁵ gleich oder verschieden sein können und
k die Zahlen 0, 1 oder 2 bedeutet und ihre Salze und
35 Metallkomplexsalze.

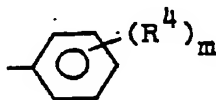
4. Verfahren zur Herstellung eines Fungizids, dadurch gekennzeichnet, daß man einen festen oder flüssigen Trägerstoff vermischt mit einer triazolsubstituierten Schwefelverbindung der Formel



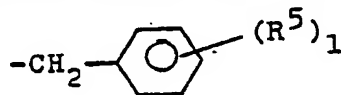
in welcher

R¹ Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, einen gegebenenfalls substituierten Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, eine Trifluormethyl-, Phenyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, n die Zahlen 1 bis 3 bedeutet, wobei für n gleich 2 oder 3 die Reste R¹ gleich oder verschieden sein können,

R² einen geradkettigen oder verzweigten Alkyl-, Alkenyl- oder Alkinylrest mit 1 bis 14 Kohlenstoffatomen, einen Phenylrest der Formel



oder einen Benzylrest der Formel

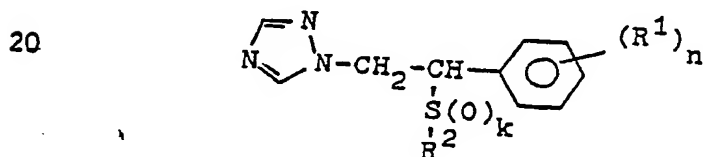


bedeutet,

R⁴ Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, einen gegebenenfalls substituierten Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, eine Trifluormethyl-, Phenyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen,

- 5 R^5 Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, einen gegebenenfalls substituierten Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, eine Trifluormethyl-, Phenyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen,
- 10 m die Zahlen 1 bis 3 bedeutet, wobei für n gleich 2 oder 3 die Reste R^4 gleich oder verschieden sein können,
- 1 die Zahlen 1 bis 3 bedeutet, wobei für n gleich 2 oder 3 die Reste R^5 gleich oder verschieden sein können und
- k die Zahlen 0, 1 oder 2 bedeutet und ihre Salze und Metallkomplexsalze.

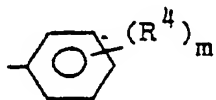
- 15 5. Verfahren zur Bekämpfung von Pilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man die vor Pilzbefall zu schützenden Gegenstände behandelt mit einer triazolsubstituierten Schwefelverbindung der Formel



- 25 in welcher
- R^1 Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, einen gegebenenfalls substituierten Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, eine Trifluormethyl-, Phenyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen,
- 30 n die Zahlen 1 bis 3 bedeutet, wobei für n gleich 2 oder 3 die Reste R^1 gleich oder verschieden sein können,
- 35

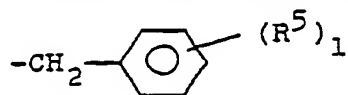
R² einen geradkettigen oder verzweigten Alkyl-, Alkenyl- oder Alkynylrest mit 1 bis 14 Kohlenstoffatomen, einen Phenylrest der Formel

5



oder einen Benzylrest der Formel

10



bedeutet,

R⁴ Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, einen gegebenenfalls substituierten Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, eine Trifluormethyl-, Phenyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen,

15

R⁵ Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, einen gegebenenfalls substituierten Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, eine Trifluormethyl-, Phenyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen,

20

m die Zahlen 1 bis 3 bedeutet, wobei für n gleich 2 oder 3 die Reste R⁴ gleich oder verschieden sein können,

1 die Zahlen 1 bis 3 bedeutet, wobei für n gleich 2 oder 3 die Reste R⁵ gleich oder verschieden sein können und

25

k die Zahlen 0, 1 oder 2 bedeutet und ihre Salze und Metakomplexsalze.

30

6. 1-[2-(4-Bromphenyl)-2-(4-chlorphenylmercapto)-äthyl-(1)]-1,2,4-triazol.

7. 1-[2-(4-Bromphenyl)-2-(4-chlorbenzylmercapto)-äthyl-(1)]-1,2,4-triazol.

35

8. 1-[2-(3-Bromphenyl)-2-(4-chlorphenylmercapto)-äthyl-(1)]-1,2,4-triazol.
- 5 9. 1-[2-(3-Bromphenyl)-2-(4-chlorbenzylmercapto)-äthyl-(1)]-1,2,4-triazol.
10. 1-[2-(4-Chlorphenyl)-2-(4-chlorphenylmercapto)-äthyl-(1)]-1,2,4-triazol.
- 10 11. 1-[2-(4-Chlorbenzylmercapto)-2-(4-chlorphenyl)-äthyl-(1)]-1,2,4-triazol.
12. 1-[2-(4-Chlorphenylmercapto)-2-(2,4-dichlorphenyl)-äthyl-(1)]-1,2,4-triazol.
- 15 13. 1-[2-(4-Chlorphenylmercapto)-2-(2,4-dichlorphenyl)-äthyl-(1)]-1,2,4-triazoloxid.
14. 1-[2-(4-Chlorphenylmercapto)-2-(2,4-dichlorphenyl)-äthyl-(1)]-1,2,4-triazoldioxid.
- 20 15. 1-[2-(4-Chlorbenzylmercapto)-2-(2,4-dichlorphenyl)-äthyl-(1)]-1,2,4-triazol.
- 25 16. 1-[2-(2,4-Dichlorbenzylmercapto)-2-(2,4-dichlorphenyl)-äthyl-(1)]-1,2,4-triazol.
17. 1-[2-(4-tert. Butylphenyl)-2-(2,4-dichlorbenzylmercapto)-äthyl-(1)]-1,2,4-triazol.
- 30 18. 1-[2-Butylmercapto-2-(2,4-dichlorphenyl)-äthyl-(1)]-1,2,4-triazol.
- 35 19. 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-2-dodecylmercaptoäthyl-(1)]-1,2,4-triazol.



0000112

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
P, X	NL - A - 77 10992 (BAYER) * Patentansprüche; Seite 31-32; Beispiel XI; Seite 30 *	1-5, 12	A 01 N 9/22 C 07 D 249/08
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
			A 01 N 9/22 C 07 D 249/08
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: mündliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	13-09-1978	GREMERS	

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.